

## Электронная структура межфазной границы „оксид металла/углеродная нанотрубка“

© С.Н. Несов<sup>1,2</sup>, В.А. Сачков<sup>1,¶</sup>, В.В. Болотов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Омский научный центр СО РАН,  
Омск, Россия

<sup>2</sup> Омский государственный технический университет,  
Омск, Россия

¶ E-mail: vikansach@gmail.com

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 10 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Представлены результаты экспериментального и теоретического анализа структуры композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксидов металлов. Слои оксидов олова и титана формировались методом магнетронного распыления на массивах МУНТ с различной степенью дефектности. Показано формирование более однородных по морфологии и структуре слоев оксидов металлов на поверхности МУНТ обработанных пучком ионов аргона. Моделирование на основе квантово-механических расчетов показало, что взаимодействие оксидов металлов с дефектной углеродной поверхностью происходит с образованием химических связей и изменением электронных свойств межфазной границы.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, композиты, оксид олова, оксид титана, межфазные границы, квантово-механические расчеты.

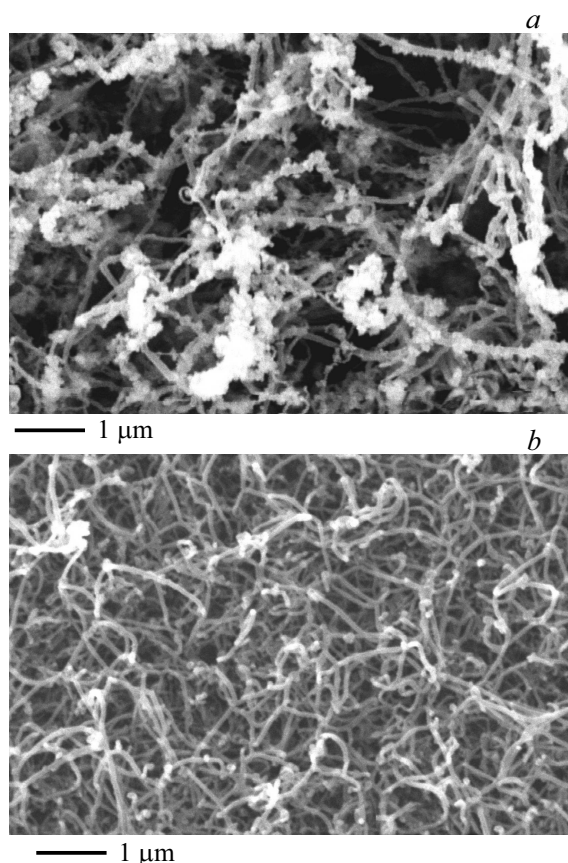
DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56737.5102k

Композиты на основе наноструктурированного углерода (углеродные нанотрубки, графен и т.д.) и оксидов олова, а также оксидов титана перспективны при разработке высокочувствительных газовых сенсоров, литий-ионных аккумуляторов с повышенной емкостью [1,2]. Как правило, углеродные материалы обладают высокой химической стабильностью, что затрудняет получение композитов с равномерным распределением и надежным закреплением оксидов металлов на поверхности углеродной основы. Данная проблема решается с помощью функционализации углеродного материала путем увеличения степени дефектности его кристаллической структуры и внедрения гетероатомов. Для этого применяют обработку углеродных материалов в различных окислительных средах, а также воздействие направленных потоков энергии (ионных, электронных, протонных и др. пучков) [3]. Исследование особенностей взаимодействия оксидов металлов с углеродной матрицей на интерфейсах композитов открывает возможность получения материалов с необходимым набором физико-химических свойств. Для проведения корректного анализа структуры композитов, содержащих наноструктурированные компоненты, требуется использование совокупности экспериментальных поверхностно-чувствительных методов, а также квантово-механических расчетов.

В настоящей работе с применением растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследованы особенности морфологии, структуры и химического состояния композитов с оксидом олова, а также оксидом титана, формируемых на поверхности МУНТ с различной степенью дефектности поверхности. Экспериментальные

данные были использованы для моделирования взаимодействия дефектной углеродной структуры с оксидами титана и олова.

Для формирования композитов использовались массивы МУНТ, синтезированные на подложках кремния методом каталитического осаждения из газовой фазы с использованием смеси ацетонитрила и ферроцена (100:1 vol.). Внешний диаметр МУНТ в массивах составлял 30–70 nm. Для формирования структурных дефектов, часть массивов МУНТ была облучена ионами аргона с энергией 5 keV и дозой  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Ионная обработка при указанных режимах обеспечивает формирование структурных дефектов (вакансий и вакансионных кластеров) и закрепление на поверхности углеродных нанотрубок атомов кислорода ( $\sim 10 \text{ at.}\%$ ) в виде различных функциональных групп [4]. Осаждение оксидов олова и титана на подложки с исходными и облученными МУНТ проводилось с применением метода магнетронного распыления мишеней металлического титана и диоксида олова в плазме, содержащей смесь аргона и кислорода. Анализ структуры и морфологии композитов проводился с использованием электронного микроскопа JEOL 6610 LV. Изображения регистрировались при ускоряющем напряжении до 20 kV. Химическое состояние композитов изучалось методом РФЭС с применением монохроматического источника с Al-антикатодом. Моделирование взаимодействия дефектной поверхности МУНТ с оксидами металлов было проведено с применением квантово-механических расчетов в рамках кода CASTEP на основе обобщенного градиентного приближения на основе потенциала Пердью–Бурке–Эйзернхоффа методом плоских волн



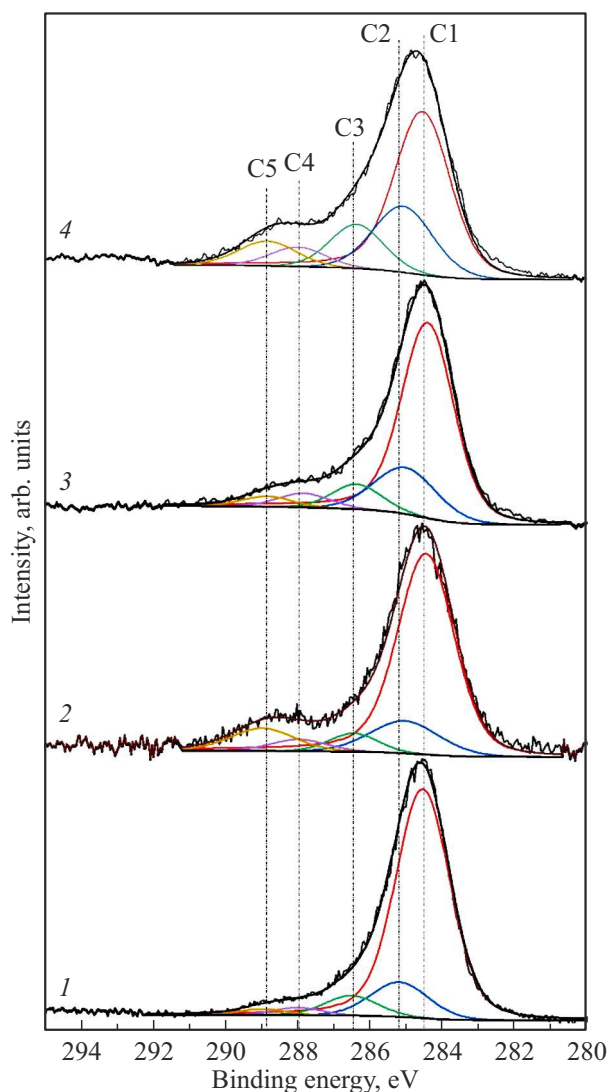
**Рис. 1.** РЭМ-изображения композитов  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ , сформированных на исходных (а) и облученных (b) МУНТ соответственно.

(GGA PBE for solid) [5]. Величина энергии обрезания для изучаемых систем интерфейсов была равна 1100 eV. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки  $k$ -точек  $3 \times 3 \times 1$ . Для расчетов применялся программный пакет Material Studio 8.0. Поверхность МУНТ моделировалась плоским фрагментом графеновой плоскости. Такое приближение, не учитывающее искривление графеновых стенок, допустимо при проведении квантово-механических расчетов для МУНТ с диаметром более 10 Å [6].

В композите, сформированном на исходных МУНТ (рис. 1, а), оксид олова распределяется по поверхности отдельных нанотрубок достаточно неравномерно в виде сплошных слоев, а также глобулярных образований с размерами  $\sim 50\text{--}200$  nm. На РЭМ-изображении композита, полученного на облученных МУНТ (рис. 1, b), наблюдается равномерное распределение оксида металла, и практически полностью отсутствуют глобулы. На РЭМ-изображениях композитов с оксидом титана (не представлены на рисунках), аналогично, наблюдается формирование более равномерного оксидного покрытия на поверхности облученных МУНТ. Анализ РЭМ-изображений позволяет говорить о повышении адгезии оксидов металлов к поверхности МУНТ с более высо-

кой степенью дефектности структуры внешних стенок. Наиболее вероятно, что это достигается за счет взаимодействия  $\text{SnO}_x$  и  $\text{TiO}_x$  со структурными дефектами и кислородными группами, присутствующими на поверхности облученных МУНТ.

Спектры РФЭС C 1s исследуемых композитов были аппроксимированы пятью компонентами (C1–C5), которые отвечают состояниям углерода с различным химическим окружением (рис. 2) [4,7]. Компонент C1 (энергия связи  $284.5 \pm 0.1$  eV) соответствует состояниям углерода, формирующего каркас углеродных нанотрубок (C=C связи). Компонент C2 (энергия связи  $285.0 \pm 0.1$  eV) связан с наличием дефектов с стенок МУНТ. Компоненты C3, C4 и C5 отвечают углероду в составе C–O/C–O–C, C=O и COOH связей соответственно (энергии связи  $\sim 286.5$ ,  $\sim 288$  и  $\sim 289$  eV).



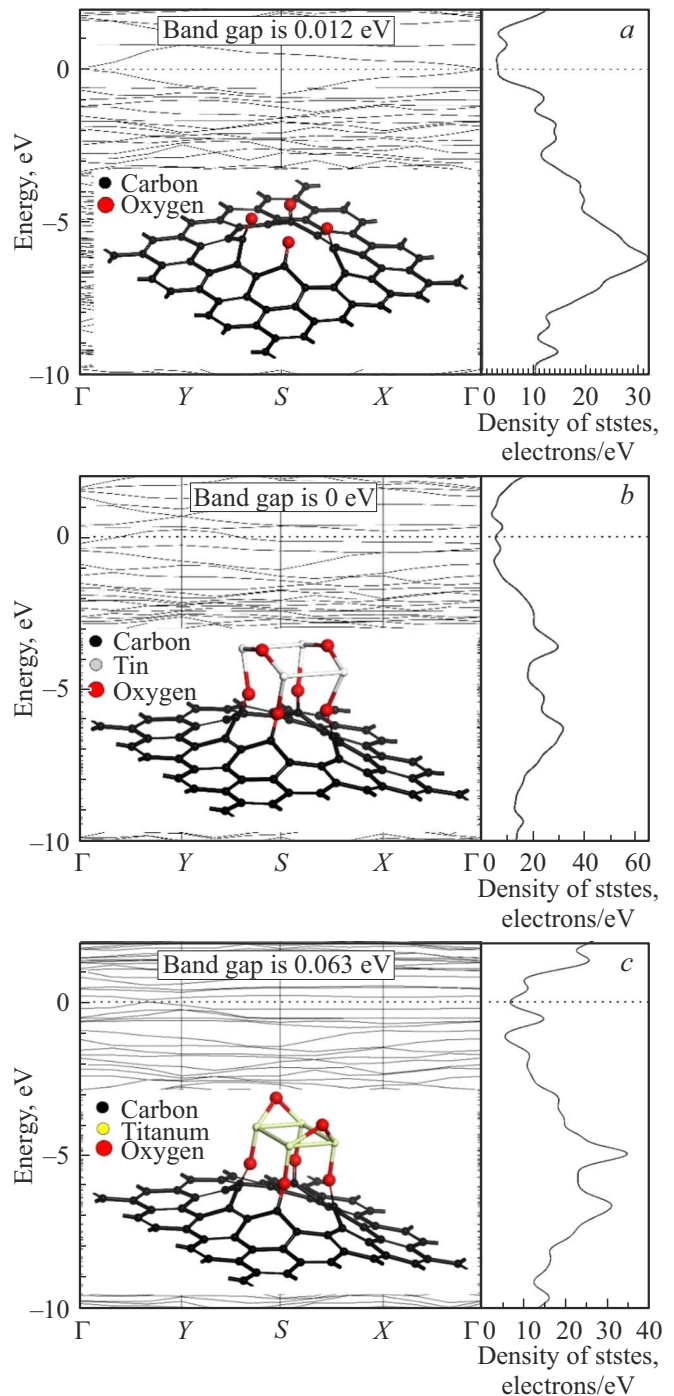
**Рис. 2.** РФЭС C 1s спектры композитов  $\text{TiO}_x/\text{МУНТ}$ , сформированных на исходных (1) и облученных МУНТ (2), а также композитов  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ , сформированных на исходных (3) и облученных МУНТ (4).

Из рис. 2 видно, что интенсивность компонентов, отвечающих углерод-кислородным химическим связям и структурным дефектам (C2–C5), заметно выше в композитах, сформированных на облученных МУНТ (спектры 2 и 4), по сравнению со спектрами композитов, сформированных на исходных МУНТ (спектры 1 и 3). Наиболее заметное увеличение наблюдается для компонентов C4 и C5, отвечающих углерод-кислородным группам с двойной связью (C=O и COOH). Ранее [8] с применением спектроскопии ультрамягкого рентгеновского поглощения было показано, что оксид олова и оксид титана, полученные методом магнетронного распыления при использованных в настоящей работе режимах представлены нестехиометрическими оксидами с дефицитом кислорода. С учетом этих данных было проведено моделирование взаимодействия оксидов олова и титана с дефектной поверхностью МУНТ.

Базовый дефект, использованный при проведении квантово-механических расчетов (рис. 3, *a*), был получен путем создания дивакансии в центре исходного фрагмента графеновой плоскости, содержащей 60 атомов углерода. Далее к полученной дивакансии добавлялись симметрично две молекулы кислорода. На расстоянии  $\sim 1.60 \text{ \AA}$  от плоскости графеновой ячейки происходила диссоциативная адсорбция молекул  $\text{O}_2$  с образованием четырех атомов кислорода, связанных двойными ковалентными связями с углеродными атомами графеновой ячейки. Расчеты показали, что полная энергия системы после формирования четырех C=O связей снижается на  $7.948 \text{ eV}$ , что указывает на термодинамическую устойчивость базового дефекта. Анализ плотности состояний вблизи уровня Ферми показал, что электронные свойства графеновой ячейки с дефектом изменяются — наблюдается наличие запрещенной зоны шириной  $0.012 \text{ eV}$ .

Нестехиометрические оксиды олова и титана ( $\text{SnO}_x$  и  $\text{TiO}_x$ ) моделировались кластерами, содержащими 4 атома металла и 2 атома кислорода. После добавления кластеров к базовому дефекту происходит формирование связей между атомами металлов и атомами кислорода, которые закреплены на дефектной графеновой поверхности (рис. 3, *b* и *c*). Формирование четырех указанных связей приводит к значительному понижению полной энергии систем. На одну формируемую связь приходится энергия  $1.170 \text{ eV}$  в случае кластера  $\text{SnO}_x$  и  $2.547 \text{ eV}$  в случае кластера  $\text{TiO}_x$ , что указывает на химическое взаимодействие. Расчет плотности состояний вблизи уровня Ферми показал, что ширина запрещенной зоны для структуры с оксидом титана (рис. 3, *c*) увеличивается относительно базового дефекта и составляет  $0.063 \text{ eV}$ . Для структуры с оксидом олова запрещенная зона отсутствует, что указывает на металлические свойства (рис. 3, *b*).

Таким образом, с применением экспериментальных и теоретических методов проведен анализ электронной и атомной структуры на интерфейсах „оксид металла/углеродная нанотрубка“ в композитах с оксидами



**Рис. 3.** Зонная структура (слева) и плотность состояний (справа) после оптимизации: *a* — базовый дефект; *b* — базовый дефект с кластером оксида олова; *c* — базовый дефект с кластером оксида титана (на вставках представлены оптимизированные структуры).

олова и титана. Показано, что увеличение степени дефектности структуры МУНТ обеспечивает более равномерное распределение оксидов металлов по их поверхности. С применением квантово-механических расчетов показано, что улучшение межфазной адгезии в компо-

зитах может являться следствием химического взаимодействия оксидов металлов с кислородными группами, закрепленными на поверхности дефектных углеродных нанотрубок. Показано, что перераспределение электронной плотности при формировании связей на межфазных границах значительно влияет на электронные свойства.

### Благодарности

Исследование выполнено с применением оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

### Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН (№ госрегистрации 121021600004-7).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.Z. Hussain, M. Ihrar, S.B. Hussain, W.C. Oh, K. Ullah. *SN Appl. Sci.* **2**, 764 (2020). DOI: 10.1007/s42452-020-2515-8
- [2] C. Wang, Y. Wang, Z. Yang, N. Hu. *Ceram. Int.* **47**, 16367 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.02.144
- [3] G. Speranza. *C.J. Carbon Res.* **5**, 4, 84 (2019). DOI: 10.3390/c5040084
- [4] N.G. Bobenko, V.V. Bolotov, V.E. Egorushkin, P.M. Korusenko, N.V. Melnikova, S.N. Nesov, A.N. Ponomarev, S.N. Povoroznyuk. *Carbon* **153**, 40 (2019). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.06.104
- [5] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne. *Z. Kristallographie* **220**, 567 (2005). DOI: 10.1524/zkri.220.5.567.65075
- [6] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, D.A. Romanov, D. Tomanek. *J. Phys. Chem.* **102**, 975 (1998). DOI: 10.1021/jp972300h
- [7] L.G. Bulusheva, S.G. Stolyarova, A.L. Chuvilin, Yu.V. Shubin, I.P. Asanov, A.M. Sorokin, M.S. Mel'gunov, S. Zhang, Y. Dong, X. Chen, H. Song, A.V. Okotrub. *Nanotechnol.* **29**, 134001, (2018). DOI: 10.1088/1361-6528/aaa99f
- [8] S.N. Nesov, P.M. Korusenko, V.A. Sachkov, V.V. Bolotov, S.N. Povoroznyuk. *J. Phys. Chem. Solids* **169**, 110831 (2022). DOI: 10.1016/j.jpcs.2022.110831

Редактор Т.Н. Василевская